

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**METHOD FOR GROWING INDIUM GALLIUM NITRIDE**

Patent Number: JP6177059  
Publication date: 1994-06-24  
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others: 01  
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP6177059  
Application Number: JP19920352944 19921210  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/205; H01L21/268; H01L33/00; H01S3/18  
EC Classification:  
Equivalents: JP3077781B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To provide a method for growing InGa<sub>N</sub> which can grow InXGa<sub>1-X</sub>N with X value within 0  
**CONSTITUTION:** This method grows indium gallium nitride expressed by a general expression InXGa<sub>1-X</sub>N (X; 0

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開 号

特開平6-177059

(43)公開日 平成6年(1994)6月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

21/268

A 8617-4M

33/00

C 7376-4M

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-352944

(22)出願日 平成4年(1992)12月10日

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72)発明者 向井 孝志

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

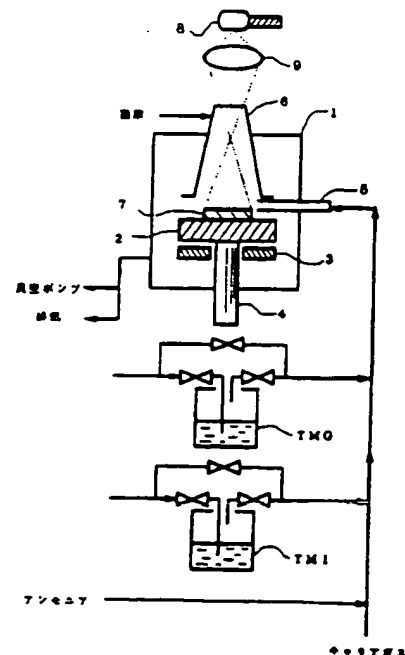
学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化インジウムガリウムの成長方法

(57)【要約】

【目的】  $X$ 値が $0 < X < 1$ の範囲で $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を成長でき、しかも $\text{InGa}\text{N}$ の強いバンド間発光を示す結晶性に優れた $\text{InGa}\text{N}$ の成長方法を提供する。

【構成】 一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (但し $X$ は $0 < X < 1$ )で表される窒化インジウムガリウムを有機金属気相成長法により成長させる方法であって、前記窒化インジウムガリウム成長中に、その窒化インジウムガリウムのバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを持つ電磁波を成長面に照射する。



R009889

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (但し  $x$  は  $0 < x < 1$ ) で表される窒化インジウムガリウムを有機金属気相成長法により成長させる方法において、前記窒化インジウムガリウム成長中に、その窒化インジウムガリウムのバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを持つ電磁波を成長面に照射することを特徴とする窒化インジウムガリウムの成長方法。

【請求項2】 前記窒化インジウムガリウムを窒化ガリウムの上に成長させることを特徴とする請求項1に記載の窒化インジウムガリウムの成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は発光ダイオード、レーザーダイオード等に使用される窒化インジウムガリウムの成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  のバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) は、 $x$  が  $0 \leq x \leq 1$  の範囲で 3.4 eV ~ 2.0 eV まで変化することが知られている (Journal of Applied Physics; Vol.46, No.8, 1975, 3432 ~)。

【0003】 その  $\text{InGaN}$  を成長させる方法として、例えば有機金属気相成長法 (以下、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法という。) が用いられており、この方法によると  $\text{InGaN}$  はサファイア基板上に成長温度 500℃ ~ 600℃ の低温で成長されていた。なぜなら  $\text{InN}$  の融点はおおよそ 500℃、 $\text{GaN}$  の融点はおおよそ 1000℃ であるため、600℃ 以上の高温で  $\text{InGaN}$  を成長させると、 $\text{InGaN}$  中の  $\text{InN}$  の分解圧がおおよそ 10 気圧以上となり、 $\text{InGaN}$  がほとんど分解してしまい、形成されるものは  $\text{Ga}$  の金属と  $\text{In}$  の金属の堆積物のみになってしまうからである。従って、従来  $\text{InGaN}$  を成長させようとする場合は成長温度を低温に保持しなければならなかった。

【0004】 このような条件の下で成長された  $\text{InGaN}$  の結晶性は非常に悪く、例えば室温でフォトルミネセンス測定を行っても、バンド間発光はほとんど見られず、深い準位からの発光がわずかに観測されるのみであり、青色発光が観測されたことはなかった。しかも、 $x$  線回折で  $\text{InGaN}$  のピークを検出しようとしてもほとんどピークは検出されず、その結晶性は、単結晶というよりも、アモルファス状結晶に近いのが実状であった。

【0005】 最近、MOCVD法により、500℃ ~ 8\*

$$E_g = E_{g\text{GaN}} \cdot (1-x) + E_{g\text{InN}} \cdot (x) - B \cdot x \cdot (1-x)$$

式中、 $E_{g\text{GaN}}$  は  $\text{GaN}$  のバンドギャップエネルギーで 3.4 eV、 $E_{g\text{InN}}$  は  $\text{InN}$  のバンドギャップエネルギーで 2.0 eV、 $B$  はボーイングパラメーターであり、おおよそ 1.0 eV である。例えば、 $x$  値を 0.4 以

2

\*00℃ で  $\text{InGaN}$  をサファイア基板上に成長させた報告が成されている (Applied Physics Letter; Vol.59, No.28, 1991, 2251 ~)。この報告によると、窒素源となるアンモニアと、 $\text{In}$  ガスを多量に供給することにより、800℃ で成長させた  $\text{InGaN}$  は金属の堆積物となることなく、しかも 500℃ で成長させたものよりも結晶性が向上していることが示されている。しかしながら、得られた  $\text{InGaN}$  の結晶性は未だ悪く、 $\text{InGaN}$  のバンド間発光は室温では観測されておらず、深い準位からの発光が支配的であった。さらに、成長温度 600℃ 以上では  $\text{InN}$  が分解しやすいため、 $x$  値を 0.2 以上とする  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を成長させることは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 発光ダイオード、レーザーダイオード等の発光デバイスを得るためには、発光素子を形成する材料の結晶性を、高品質で、かつ優れたものにしなければならない。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  においては、その  $x$  値を任意に変えることにより、バンドギャップエネルギーが変わり、その発光波長を 365 nm ~ 620 nm の範囲とできるにもかかわらず、未だ発光材料とできるような結晶性の優れた  $\text{InGaN}$  が得られたと云う報告はされていない。

【0007】 従って本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであり、その目的とするところは、 $x$  値が  $0 < x < 1$  の範囲で  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を成長でき、しかも  $\text{InGaN}$  の強いバンド間発光が得られる結晶性に優れた  $\text{InGaN}$  の成長方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 我々は  $\text{InGaN}$  を成長させるにあたり、数々の実験を繰り返した結果、成長中に、成長させようとする  $\text{InGaN}$  のバンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーを外部から供給することにより、上記問題が解決できることを新たに見だし本発明を成すに至った。即ち、本発明の  $\text{InGaN}$  の成長方法は、一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (但し  $x$  は  $0 < x < 1$ ) で表される窒化インジウムガリウムを MOCVD 法により成長させる方法において、前記窒化インジウムガリウム成長中に、その窒化インジウムガリウムのバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーの電磁波を成長面に照射することを特徴とする。

【0009】  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  のバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) は、実験的に求められており、例えば次式により算出することができる (Journal of Applied Physics; Vol.46, No.8, 1975, 3432 ~)。

※上とする  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を成長させようとする場合、 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$  の  $E_g$  は 2.6 eV であり、2.6 eV のバンドギャップエネルギーを持つ波長はおおよそ 477 nm であるから、477 nm よりも短波長の電磁波 (例

3

えば紫外線)を照射することにより、 $x$ 値を0.4以上とする $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を成長させることができる。但し、成長中に、ガリウムに対するインジウム源のガスのモル比を0.4以上にするのは云うまでもない。

【0010】 $\text{InGaN}$ 成長中に照射する電磁波としては、 $\text{InN}$ のバンドギャップエネルギー2.0eV、つまり620nmより短い波長の可視光、紫外線、X線等を挙げることができる。その中でも好ましい光源として、可視光、紫外線を発する高圧水銀ランプ、キセノンランプ、紫外線ランプ等のランプを使用することができ、これら光源の光をレンズで集光して成長面に照射することができる。また、キセノンランプのように発光帯域の広い光源は、フィルターを通すことにより所望の波長以下に調整できる。

【0011】MOCVD法に用いる原料ガスとして、例えばガリウム源にはトリメチルガリウム(TMG)、トリエチルガリウム(TEG)、インジウム源としてトリメチルインジウム(TMI)、トリエチルインジウム(TEI)等の有機金属化合物ガス、窒素源にはアンモニア( $\text{NH}_3$ )、ヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )等のガスを好ましく用いることができ、これらのガスをキャリアガスと共に混合し、加熱された基板に向かって噴射することにより $\text{InGaN}$ を成長させることができる。基板にはSiC、Si、ZnO、サファイア等を用いることができるが、通常はサファイアを用いる。

【0012】成長温度は600℃～900℃の範囲に調整することが好ましい。600℃より低い温度でも $\text{InGaN}$ を成長させることは可能であるが、前記したように600℃以下であると、 $\text{GaN}$ の結晶が成長しにくい。ため、 $\text{InGaN}$ の結晶ができにくく、できたとしても従来のように結晶性の悪い $\text{InGaN}$ となる傾向にあり、900℃より高い温度であると $\text{InN}$ が分解しやすくなるため、 $\text{InGaN}$ が $\text{GaN}$ になりやすい傾向にある。また前記成長温度の範囲で成長を行う場合、原料ガスのキャリアガスを窒素とすることにより、 $\text{InN}$ の分解を抑制し、結晶性のよい $\text{InGaN}$ を得ることができる。

【0013】さらに、 $\text{InGaN}$ は基板の上に直接形成するよりも $\text{GaN}$ の上に成長させる方が、格子定数不整合を小さくすることができるため結晶性に優れた $\text{InGaN}$ が得られる。

【0014】

【作用】図1は、UV照射しながら、MOCVD法により、 $\text{GaN}$ 層上に成長温度700℃で成長させた $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ に、常温で $\text{He-Cd}$ レーザーを照射し、そのフォトルミネッセンスのスペクトルを測定した図である。一方、図2はUV照射せず、サファイア基板上に成長温度500℃で成長させた $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ のフォトルミネッセンスのスペクトル図である。

【0015】これらの図を比較してもわかるように、U

4

V照射して成長させた $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ は、その組成比通りのバンドギャップエネルギーの位置(475nm付近)に強いバンド間発光を有しているが、従来の方法によって得られた $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ は結晶性が悪く、 $\text{InGaN}$ のバンド間発光は全く検出できず、深い準位からの発光が支配的であることがわかる。なお、図2の縦軸の発光強度は図1の発光強度を20倍に拡大したものであり、このことから本発明の方法による $\text{InGaN}$ の結晶性が如何に優れているかがわかる。

【0016】

【実施例】以下、図面を元に実施例で本発明の成長方法を詳説する。図3は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板、そして8はコニカル石英チューブ7の上から基板7に向かって光を照射する光源であり、主として436nmと、405nmと、365nmの光を発する200Wの超高圧水銀ランプが設置されており、レンズ9で集光されて基板7を均一に照射できる構造となっている。TMG、TMI等の有機金属化合物ソースは微量のバブリングガスによって気化され、メインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。なお、特に図示していないが、各原料ガス、キャリアガスの流量は、各ガスラインに設置されたマスフローコントローラ(MFC)によって制御されている。

【0017】【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を水素で十分置換する。

【0018】次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0019】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア( $\text{NH}_3$ )4リットル/分と、TMGを27μmol/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分とで流しながら、1分間保持して $\text{GaN}$ バッファ層を約200オングストローム成長する。この間、コニカル石英チューブ7からは水素を10リットル/分と、窒素を10リットル/分とで流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。なおこの間、コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素とし、20リットル/分で流し続ける。

【0020】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温

5

度を1020℃まで上昇させる。温度が1020℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを60μモル/分で流して30分間成長させ、Ga<sub>2</sub>N層を約2μm成長させる。

【0021】Ga<sub>2</sub>N層成長後、温度を700℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、TMGを2μモル/分、TMIを2μモル/分、アンモニアを4リットル/分で流すと同時に、光源8を点灯して基板7を照射しながらInGa<sub>2</sub>Nを60分間成長させる。

【0022】成長後、反応容器からウエハーを取り出し、InGa<sub>2</sub>N層に10mWのHe-Cdレーザーを照射して室温でフォトルミネッセンス測定を行うと、475nm付近にIn<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>Nの強いバンド間発光を示した。

【0023】【実施例2】Ga<sub>2</sub>N層成長後、成長温度を650℃にし、TMIの流量を20μモル/分に変更する他は実施例1と同様にして、InGa<sub>2</sub>Nを成長させた。得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンス測定を実施例1と同様にして行った結果、510nm付近にIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Nの強いバンド間発光を示した。

【0024】【比較例1】光源8を点灯しない他は実施例1と同様にしてInGa<sub>2</sub>Nの成長を行った。得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンスのスペクトルを測定すると550nmあたりにブロードな深い準位からの発光がみられ、バンド間発光は観測できなかった。結晶性を確かめるためにInGa<sub>2</sub>NのX線ロックングカーブを測定するとInGa<sub>2</sub>Nのピークは検出できず、その半値幅から結晶がアモルファス状になっていることが判明した。

【0025】【比較例2】光源8を点灯しない他は、実施例2と同様にして、InGa<sub>2</sub>Nを成長させた。得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンス測定を実施例1と同様にして行った結果、室温では何の発光も観測されなかった。

【0026】実施例1と比較例1、および実施例2と比較例2を比較してもわかるように同一の成長温度において、本発明のようにUV照射することによりIn比が多く、しかも結晶性に優れたInGa<sub>2</sub>Nを成長させること

6

ができる。

【0027】以上より、InGa<sub>2</sub>Nは成長温度が750℃～650℃と低くなると熱エネルギーのみによるIn、Ga、Nの原子の反応が進みにくくなり結晶性が悪くなると考えられる。この熱エネルギーを補うため、本発明のように新たに電磁波により別のエネルギーを供給することにより、基板表面上での原子種をより活性化して反応を容易に進めることができ、In比の多いInGa<sub>2</sub>Nを成長させることができると推察される。また、バンドギャップエネルギーより大きい電磁波の照射によりInGa<sub>2</sub>N中で光の吸収が起こり、電子、ホールが発生し、この電子、ホールを介して、電磁波がIn、Ga、Nの原子種に伝達されて、これら原子種の活性化を促進する作用があると考えられる。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N成長中に、成長中のInGa<sub>2</sub>Nのバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを持つ電磁波を照射することにより、In比の大きいIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nを成長することができる。さらに、得られたIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nは強いバンド間発光を示し、十分発光素子と心得るような結晶性に優れたものである。従って、本発明の方法を用いることにより、InGa<sub>2</sub>Nを発光層とした365nm～620nmの発光波長の発光デバイスを実現可能とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例により得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンス測定のスเปクトル図。

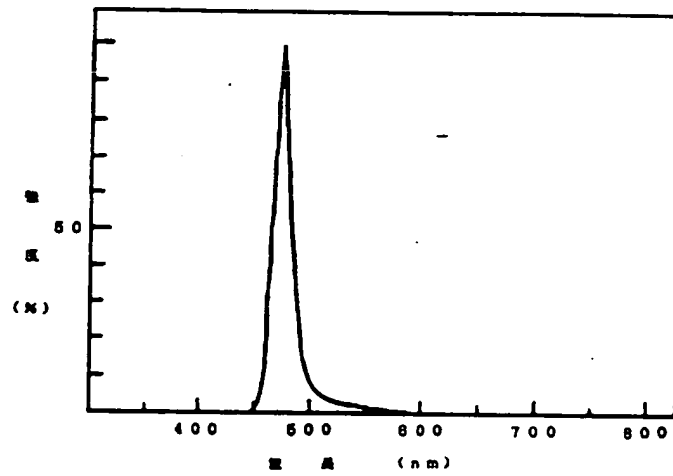
【図2】 従来法により得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンス測定のスเปクトル図。

【図3】 本発明の一実施例に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

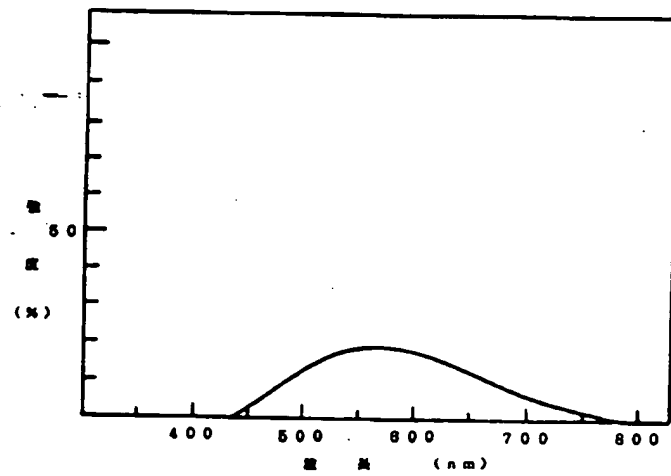
【符号の説明】

1.....反応容器	2.....サセプター
3.....ヒーター	4.....制御軸
5.....石英ノズル	6.....コニカル石英チューブ
7.....基板	8.....光源
9.....レンズ	

【図1】



【図2】



〔図3〕

